



TITLE:

Unrestricted Hartree-Fock and Resonating
Hartree-Fock Studies of Electronic
Structures of Ions of m-Phenylenebis
(phenylmethylene)(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Mizouti, Hideo

CITATION:

Mizouti, Hideo. Unrestricted Hartree-Fock and Resonating Hartree-Fock Studies of Electronic Structures of Ions of m-Phenylenebis (phenylmethylene). 京都大学, 1997, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/202425>

RIGHT:

氏 名	みぞ うち ひで お 溝 内 秀 男
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 1790 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	Unrestricted Hartree-Fock and Resonating Hartree-Fock Studies of Electronic Structures of Ions of m-Phenylenebis(phenylmethylene) (非制限ハートリー・フォック法及び共鳴ハートリー・フォック法を用いたメタフェニレンビス(フェニルメチレン)イオンの電子状態に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 福 留 秀 雄 教 授 石 黒 武 彦 教 授 山 田 耕 作

論 文 内 容 の 要 旨

メタフェニレンでリンクしたポリカルベンは典型的な高スピン基底状態分子である。カルベンは三重項基底状態にあり、フェニレンの π 電子系にカルベンスピンで誘起された反強磁性的なスピン構造がポリカルベンスピンの平行配列を安定化している。

ジカルベンのメタフェニレンビス(フェニルメチレン)(PBPM)イオンに対し、電子あるいは空孔は π 系に入り、全スピン、 $s=3/2$ の状態が基底状態であることが実験で示されている。

この論文ではイオン化が格子変形におよぼす効果が非制限ハートリー・フォック(UHF)近似で計算され、次いで電子相関効果が共鳴ハートリー・フォック(ResHF)近似で計算されている。注入荷電は主にカルベン近傍に存在しているが、それに伴うカルベンの結合角のツイストは 2° 以下と小さく、無視してさしかえないことが示された。したがって電子相関効果の計算はイオン化の格子状態への効果が無視できるとして行った。

UHF近似でこの分子のイオン状態はカルベンにピン止めされたスピン密度波(SDW)ポーラロンの形をしている。この状態はスピンのみならず、空間対称性もこわしている。この状態の空間対称性を回復するために C_2 対称性をほどこしたスレーター行列式を正負位相で加え変分を行った。得られた結果を近似的にスピン射影を行った。負位相の方がエネルギーが低く基底状態である。ResHFの結果の方が荷電、スピン分布も共にUHFの場合に比べなだらかになっている。 $s=1/2$ の場合には2つのカルベン上の n 電子スピンの反平行のためにこのような共鳴による安定化は生じない。

同様の計算を2コ、3コ、4コ…のスレーター行列式をトライアルとして計算したが、相対的なエネルギー関係を保持しつつ、全エネルギーはどんどん低下した。このことはフェニレン環内の電子相関が充分に取り入れられないことを示している。この効果を取り入れるために以下の計算を行った。

中性およびイオンベンゼンの電子相関は対称性を全くこわした SDW 型あるいは SDW ポーラロンのスレーター行列式を C_{6v} 対称性を回復するように重ね合わせた ResHF 計算で行った。この結果をもちい、ベンゼン 1 コを含むパーツの ResHF 計算を行いその結果をつなぎ合わせたトライアルからの ResHF 計算によってベンゼン環での電子相関効果を得た。その結果は約 2 eV で、各ベンゼン当り約 0.7 eV の相関安定化である。SDW ポーラロンの 2 つのカルベン間でのホッピングによる安定化約 0.15 eV により $s=3/2$ 状態が安定化されて基底状態になっていることが示された。

論文審査の結果の要旨

この分子の電子状態での中心的役割を示している SDW ポーラロンの左右のカルベン間における量子運動の効果の計算において ResHF 法は非常に適している。左右のカルベン上にある SDW ポーラロンの量子運動による安定化は、それらの非直交性が本質的に効いているからである。通常の直交するスレーター行列式を用いる CI 法では、どんなスレーター行列式が効いているのか不明だからである。

ベンゼンの電子状態の計算においてもスレーター行列式の非直交性が大きな役割を果たしている。この場合ベンゼンの対称性の高さが ResHF 計算における重ね合わせの性格を規定している。この場合、中性、イオンいずれの場合も、約 95% 以上の相関エネルギーを計算することが出来る。

対称性が低下したパーツの ResHF 計算において、例えば、メタフェニレンビス (メチレン) (PBM) の場合その厳密対角化の結果はランチョス法により計算出来る。その結果 ResHF 法は相関エネルギーの 99.2% を説明出来ることが判明した。この結果と各パーツの ResHF 計算において小さなウエイトのスレーター行列式を無視しても相関エネルギーが殆ど変わらないことから、現在の計算は相関エネルギーの 90% 以上を説明出来るかと推定される。

この分子と高温超伝導体の電子状態間の類似については反強磁性的な π 系にドーピングがされるという点があげられる。カルベンにピン止めされた SDW ポーラロンというキャリアの描像は銅上にピン止めされた SDW ポーラロンという描像と対応する。ベンゼン環内の電子相関は SDW ポーラロンの量子運動のエネルギーを全体として低下させるが、その形状や $s=1/2$ 状態とのエネルギー差には大きな影響を与えない。

この計算は高い信頼性を持ち、この分子における電子相関の様子を明かにしたものとして高く評価され、学位論文 (博士) として価値あるものと認められる。

なお、本論文において報告された研究業績および関連諸分野についての試問を行い、合格と認めた。